

PCT/JP03/13157

15.10.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 NOV 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2003-028610
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-028610]

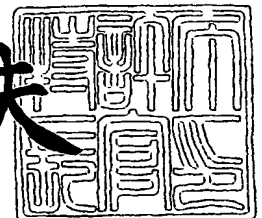
出願人 日亜化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 11802009K1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 11/79

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 高島 優

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 玉置 寛人

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 亀島 正敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000226057

 【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

 【代表者】 小川 英治

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-301636

 【出願日】 平成14年10月16日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010526

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

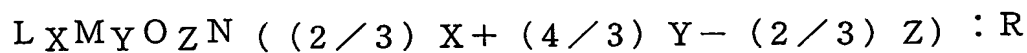
【発明の名称】 オキシ窒化物蛍光体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 賦活剤Rに希土類元素を用いており、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、を少なくとも含有するオキシ窒化物蛍光体。

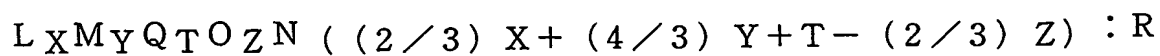
【請求項2】 前記オキシ窒化物蛍光体は、組成にOとNとを含み、該Oと該Nの重量比が、Oの1に対し、Nが0.2～2.1であることを特徴とする請求項1に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項3】 下記の一般式で表されるオキシ窒化物蛍光体。



(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0.5<X<1.5、1.5<Y<2.5、1.5<Z<2.5である。)

【請求項4】 下記の一般式で表されるオキシ窒化物蛍光体。



(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0.5<X<1.5、1.5<Y<2.5、0<T<0.5、1.5<Z<2.5である。)

【請求項5】 前記X、前記Y、前記Zは、X=1、Y=2、Z=2であることを特徴とする請求項3又は4のいずれかに記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項6】 前記Rは、70重量%以上がEuであることを特徴とする請

求項 1、3 及び 4 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 7】 前記オキシ窒化物蛍光体は、490 nm 以下に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 8】 前記オキシ窒化物蛍光体は、青緑色から黄赤色領域に発光ピーク波長を有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 9】 前記オキシ窒化物蛍光体は、少なくとも一部が結晶を有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 10】 前記結晶は、斜方晶系の単位格子を持つことを特徴とする請求項 9 に記載のオキシナイトライド蛍光体。

【請求項 11】 前記オキシ窒化物蛍光体は、500 nm よりも 370 nm の方が、高い強度を有する励起スペクトルを持っていることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 12】 前記オキシ窒化物蛍光体は、少なくとも 2 種以上の Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群から選ばれるある第 II 族元素を有していることを特徴とする請求項 1 乃至 11 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 13】 前記オキシ窒化物蛍光体は、Sr と Ca とを有しており、Sr と Ca とのモル比は、 $Sr : Ca = 6 : 4$ 乃至 $9 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 14】 前記オキシ窒化物蛍光体は、Sr と Ba とを有しており、Sr と Ba とのモル比は、 $Sr : Ba = 6 : 4$ 乃至 $9 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 15】 前記オキシ窒化物蛍光体は、Ca と Ba とを有しており、Ca と Ba とのモル比は、 $Ca : Ba = 6 : 4$ 乃至 $9 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体。

【請求項 16】 L の窒化物（L は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上である第 II 族元素である。）と、M の窒化物（M は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上である第 IV 族元素である。）と、M の酸化物と、R の酸化物（R は、希土類元素である。）と、を混合する第 1 の工程と、第 1 の工程により得られる混合物を焼成する第 2 の工程と、を有するオキシ窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項 17】 前記 R の酸化物に代えて、若しくは、前記 R の酸化物とともに、R の窒化物が用いられることを特徴とする請求項 16 に記載のオキシ窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項 18】 前記第 1 の工程は、さらに Q（Q は、B、Al、Ga、In からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上である第 III 族元素である。）を混合することを特徴とする請求項 16 又は 17 のいずれかに記載のオキシ窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項 19】 前記 L の窒化物、前記 M の窒化物、前記 M の酸化物は、
0.5 < L の窒化物 < 1.5、
0.25 < M の窒化物 < 1.75、
2.25 < M の酸化物 < 3.75、
のモル比で表されることを特徴とする請求項 16 乃至 18 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項 20】 前記 L の窒化物の少なくとも一部は、R の酸化物及び R の窒化物の少なくともいずれか一方が置換されることを特徴とする請求項 16 又は 19 に記載のオキシ窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項 21】 請求項 16 乃至 20 の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体の製造方法により製造されるオキシ窒化物蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光、電子線、X 線などの電磁波や、熱などにより励起され発光する

蛍光体に関し、特に、蛍光ランプ等の一般照明、車載照明、液晶用バックライト、ディスプレイ等の発光装置に使用される蛍光体に関する。特に、半導体発光素子を用いる白色系及び多色系の発光装置に使用される蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光素子を用いた発光装置は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、該発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、LED、LDなどの半導体発光素子を用いる発光装置は、各種の光源として利用されている。

【0003】

発光素子の光の一部、若しくは全てを蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

【0004】

これら発光装置のうち、蛍光ランプ等の照明、車載照明、ディスプレイ、液晶用バックライト等の幅広い分野で、白色系の発光装置が求められている。

【0005】

白色系の半導体発光素子を用いた発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0006】

例えば、発光素子に青色系発光素子を用い、該青色系発光素子表面には、蛍光体が薄くコーティングされている。該発光素子は、InGa_N系材料を使った青色発光素子である。また、蛍光体は、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ceの組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。

【0007】

また、近年、可視光の短波長側領域の発光素子を用い、青色系に発光する蛍光体と、黄色系に発光する YAG 系蛍光体と、を組み合わせる白色系発光装置が報告されている。この場合、黄色系に発光する YAG 系蛍光体は、可視光の短波長側領域の光でほとんど励起されず、発光が行われない。そのため、該発光素子により青色系蛍光体を励起し、青色系に発光させる。次に、該青色系の光により YAG 系蛍光体が励起され、黄色系に発光させる。これにより、青色系蛍光体の青色光と、YAG 系蛍光体の黄色光との混色により、白色系に発光させている。このような励起光源として近紫外から可視光の短波長側領域の発光素子を用いる場合は、色味を感じる感度が低いため、製造バラツキによる発光スペクトルの変化は、発光装置の色味にほとんど影響を与えないという利点を有する。

【0008】

当該発光装置に使用される蛍光体は、種々のものが開発されている。

【0009】

例えば、希土類元素を発光中心に用いた酸化物系蛍光体は、従来から広く知られており、一部は、実用化されている。しかし、窒化物蛍光体やオキシ窒化物蛍光体については、あまり研究されておらず、酸化物系蛍光体に比べて、わずかの研究報告しかなくない。例えば、 Si-O-N 、 Mg-Si-O-N 、 Ca-Al-Si-O-N 等で表されるオキシ窒化物ガラスの蛍光体がある（特許文献1参照）。また、Euが賦活された Ca-Al-Si-O-N で表されるオキシ窒化物ガラスの蛍光体がある（特許文献2参照）。

【0010】

【特許文献1】

特開 2001-214162 号公報

【特許文献2】

特開 2002-76434 号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、励起光源として近紫外等領域の発光素子を用いる発光装置においては、該発光素子により青色系蛍光体を励起し、該励起光により YAG 系蛍光体を励

起する二段階励起であるため、高効率の白色光を得難い。そのため可視光の短波長側領域の光により直接、波長変換され緑色から黄色を発する蛍光体が求められている。

【0012】

また、可視光の短波長側領域の発光素子と、蛍光体とを用いる白色発光装置は、適当な蛍光体が製造されておらず、実用に耐える発光装置は市販されていない。そのため、可視光の短波長側領域で効率よく発光する蛍光体が求められている。

【0013】

また、上記オキシ窒化物蛍光体等は、発光輝度が低く、発光装置に用いるには不十分である。また、オキシ窒化物ガラスの蛍光体は、ガラス体であるため、一般に加工し難いものである。

【0014】

従って、本発明は、近紫外から可視光領域の励起光源により励起され、波長変換される発光輝度の高い緑色系から黄色系に発光色を有する蛍光体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、賦活剤に希土類元素を用いており、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、を少なくとも含有するオキシ窒化物蛍光体に関する。これにより輝度の高い蛍光体を提供することができる。

【0016】

前記オキシ窒化物蛍光体は、組成にOとNとを含み、該Oと該Nの重量比が、Oの1に対し、Nが0.2～2.1であることを特徴とするオキシ窒化物蛍光体に関する。これにより、励起光源からの光により励起され、緑色から黄色系領域に発光色を有する蛍光体を提供することができる。

【0017】

本発明は、 $L_X M_Y O_Z N \left(\left(\frac{2}{3} \right) X + \left(\frac{4}{3} \right) Y - \left(\frac{2}{3} \right) Z \right) : R$ 、又は、 $L_X M_Y Q_T O_Z N \left(\left(\frac{2}{3} \right) X + \left(\frac{4}{3} \right) Y + T - \left(\frac{2}{3} \right) Z \right) : R$ (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ である。)の一般式で表されるオキシ窒化物蛍光体に関する。該オキシ窒化物蛍光体は、近紫外から可視光の短波長側領域の励起光により励起され、緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を有する。また、該オキシ窒化物蛍光体は、YAG系蛍光体と比べて、同等以上の安定性を有する。さらに、該オキシ窒化物蛍光体は、ガラス体(非晶質)でなく、発光部は結晶性を有する粉体、粒体であるため、製造及び加工し易い。前記X、Y、Zは、上記範囲にすることにより、発光効率の良い蛍光体を提供することができる。すなわち上記範囲内では、実質的に発光性を有する結晶層が形成される。それに対し、上記範囲外になると、発光効率の低下を生じる。

【0018】

前記組成は、 $L_X M_Y O_Z N \left(\left(\frac{2}{3} \right) X + \left(\frac{4}{3} \right) Y - \left(\frac{2}{3} \right) Z - \alpha \right) : R$ 、又は、 $L_X M_Y Q_T O_Z N \left(\left(\frac{2}{3} \right) X + \left(\frac{4}{3} \right) Y + T - \left(\frac{2}{3} \right) Z - \alpha \right) : R$ ($0 \leq \alpha < 1$ である。)で表されることもある。オキシ窒化物蛍光体は、窒素が欠損する場合もあるからである。但し、 α は0に近いほど、結晶性が良くなり、発光輝度が高くなる。

【0019】

前記X、前記Y、前記Zは、 $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=2$ であることが好ましい。当該組成の時に、結晶性が良くなり、発光効率が高くなるからである。

【0020】

前記Rは、70重量%以上がEuであることが好ましい。前記Rである希土類

元素は、高い発光効率を有することから、E uであることが好ましい。該範囲のE u量を用いることにより、高い発光効率を有することができるからである。

【0 0 2 1】

前記オキシ窒化物蛍光体は、4 9 0 n m以下に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長を有することを特徴とするオキシ窒化物蛍光体に関する。当該範囲の励起光源を用いることにより、発光効率の高い蛍光体を提供することができるからである。特に、2 4 0 ~ 4 7 0 n mに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましく、そのうち更に、3 5 0 ~ 4 1 0 n mに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましい。

【0 0 2 2】

前記オキシ窒化物蛍光体は、青緑色から黄赤色領域に発光を有する。黄色系に発光ピーク波長を有するY A G系蛍光体では、近紫外から可視光の短波長側領域の励起光を用いて発光させても、ほとんど発光しないが、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体は、該領域の励起光により、高い発光効率を示す。そのほか、励起光源に青色系の光を用いる場合も、高い発光効率を示す。

【0 0 2 3】

青緑色から黄赤色系領域は、J I S Z 8 1 1 0に従う。具体的には、青緑色から黄赤色系領域は、4 8 5 ~ 6 1 0 n mの範囲をいう。

【0 0 2 4】

前記オキシ窒化物蛍光体は、少なくとも一部が結晶を有することを特徴とするオキシ窒化物蛍光体に関する。特に好ましくは、前記オキシ窒化物蛍光体は、少なくとも5 0重量%以上、より好ましくは8 0重量%以上が結晶を有している。これは、発光性を有する結晶相の割合を示し、5 0重量%以上、該結晶相を有しておれば、実用に耐え得る発光が得られるため、好ましい。ゆえ、結晶相が多いほど良い。これにより、発光輝度を高くすることができ、かつ、オキシ窒化物蛍光体の製造及び加工を、し易くすることができる。

【0 0 2 5】

前記結晶は、斜方晶系の単位格子を持つ。前記蛍光体のX線回折パターンから

結晶構造を解析すると、前記結晶の単位格子は、斜方晶系に帰属する。

【0026】

前記オキシ窒化物蛍光体は、500nmよりも370nmの方が、高い強度を有する励起スペクトルを持っていることが好ましい。これにより、青色領域よりも紫外線領域の方が、より高い輝度を示す。つまり、青色領域の発光素子を用いるよりも、紫外線領域領域の発光素子を用いる方が、高い発光効率を示すことができる。

【0027】

前記オキシ窒化物蛍光体は、少なくとも2種以上のBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるある第II族元素を有していることが好ましい。これにより、色調、発光輝度、量子効率などの発光特性を変化させることができるからである。

【0028】

前記オキシ窒化物蛍光体は、SrとCaとを有しており、SrとCaとのモル比は、 $Sr:Ca=6:4$ 乃至 $9:1$ であることが好ましい。また、前記オキシ窒化物蛍光体は、SrとBaとを有しており、SrとBaとのモル比は、 $Sr:Ba=6:4$ 乃至 $9:1$ であることが好ましい。また、前記オキシ窒化物蛍光体は、CaとBaとを有しており、CaとBaとのモル比は、 $Ca:Ba=6:4$ 乃至 $9:1$ であることが好ましい。所定の組合せにより、種々の色調のオキシ窒化物蛍光体を製造することができる。また、該範囲にすることにより、発光効率の向上を図ることができる。

【0029】

本発明は、Lの窒化物（Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。）と、Mの窒化物（Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。）と、Mの酸化物と、Rの酸化物（Rは、希土類元素である。）と、を混合する第1の工程と、第1の工程により得られる混合物を焼成する第2の工程と、を有するオキシ窒化物蛍光体の製造方法に関する。これにより、製造及び加工しやすい蛍光体を提供することができる。

。また、極めて安定性の良い蛍光体を提供することができる。ここで、当該オキシ窒化物蛍光体の母体には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Au等が含有されていてもよい。これらLi、Na、K等は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高くしたりするなど、発光特性の改善を図ることができる場合もあるからである。一方、これらLi、Na、K等は、原料組成中に含有されていても良い。上記Li、Na、K等は、オキシ窒化物蛍光体の製造工程における焼成段階で、飛散してしまい、該組成中にほとんど含まれなくなるからである。但し、上記Li、Na、K等は、オキシ窒化物蛍光体の重量に対して1000ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、100ppm以下であることが好ましい。当該範囲であれば、高い発光効率を保持することができるからである。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っているもよい。

【0030】

前記Rの酸化物に代えて、若しくは、前記Rの酸化物とともに、Rの窒化物が用いられることが好ましい。これにより、発光輝度の高いオキシ窒化物蛍光体を提供することができる。

【0031】

前記第1の工程は、さらにQ（Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。）を混合することが好ましい。これにより、粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができるからである。

【0032】

前記Lの窒化物、前記Mの窒化物、前記Mの酸化物は、 $0.5 < L \text{の窒化物} < 1.5$ 、 $0.25 < M \text{の窒化物} < 1.75$ 、 $2.25 < M \text{の酸化物} < 3.75$ 、のモル比で表されるオキシ窒化物蛍光体の製造方法に関する。これにより、 $L_x M_y O_z N$ （ $(2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z$ ）:R、又は、 $L_x M_y Q T O_z N$ （ $(2/3)X + (4/3)Y + T - (2/3)Z$ ）:Rの組成のオキシ窒化物蛍光体を提供することができる。

【0033】

前記Lの窒化物の少なくとも一部は、Rの酸化物及びRの窒化物の少なくとも

いずれか一方が置換されていることが好ましい。これにより、高い発光効率を有するオキシ窒化物蛍光体を提供することができる。

【0034】

本発明は、請求項16乃至20の少なくともいずれか一項に記載のオキシ窒化物蛍光体の製造方法により製造されるオキシ窒化物蛍光体に関する。

【0035】

以上のように、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体は、近紫外から可視光の短波長側領域の光により励起され、緑色から黄色系領域に発光する発光効率の極めて良好な発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。また、製造及び加工しやすい結晶性のオキシ窒化物蛍光体を提供することができる。また、安定性に優れたオキシ窒化物蛍光体を提供することができる。また、新規なオキシ窒化物蛍光体の製造方法を提供することができる。さらに、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体を用いた発光装置に応用できるという技術的意義を有する。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体及びその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0037】

(オキシ窒化物蛍光体)

本発明に係るオキシ窒化物蛍光体は、 $L_xM_yO_zN^{((2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z) : R}$ 、又は、 $L_xM_yQ_tO_zN^{((2/3)X + (4/3)Y + T - (2/3)Z) : R}$ (L は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0.5 < X < 1.5、1.5 < Y < 2.5、0 < T < 0.5、1.5 < Z < 2.5である。)の一般式

で表される。一般式中、前記X、前記Y、前記Zは、上記範囲で高い輝度を示す。特に、ほぼ $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=2$ の組成にすることにより、より高い輝度を示す。但し、X、Y、Zは、 $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=2$ に限られず、任意のものも使用できる。具体的には $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaGe}_2\text{B}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_2\text{Ga}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_2\text{In}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_2\text{Al}_{0.05}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{B}_{0.3}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 等で表されるオキシ窒化物蛍光体を使用することができる。また、ここで示すように、本オキシ窒化物蛍光体は、OとNとの比を変化させることで、色調や輝度を調節することができる。また、 $(L+M)/(O+N)$ で示す陽イオンと陰イオンのモル比を変化させることでも、微妙に発光スペク

トルや強度を調整することも可能である。これは、例えば、真空などの処理を施し、NやOを脱離させること等により可能であるが、この方法には、限定されない。このオキシ窒化物蛍光体の組成中には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Auの少なくとも1種以上含有されていてもよい。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っていることもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0038】

Lは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。つまり、Ca、Sr等を単体で用いてもよいが、CaとSr、CaとBa、SrとBa、CaとMg等、種々組合せを変えることもできる。SrとCaとの混合物は、所望により配合比を変えることができる。

【0039】

Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Mも、Si、Ge等を単独で用いてもよいが、SiとGe、SiとC等、種々組合せを変えることもできる。該元素を用いることができるが、特にSi、Geを用いることが好ましい。これにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができるからである。

【0040】

Rは、希土類元素である。具体的には、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luであり、少なくとも1以上からなる。これら希土類元素のうち、Euが好ましい。また、Euと、希土類元素から選ばれる少なくとも1以上の元素と、を含んでいるものも使用することができる。

【0041】

発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。本発明では、Euを用いて説明するが、これに限定されない。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²⁺を賦活剤として用いる。Eu²⁺は、酸化されやすく、一般

に3価のEu₂O₃の組成で市販されている。

【0042】

母体材料として、主成分のL、Mも、それぞれの化合物を使用することができる。これら主成分のL、Mは、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。また、あらかじめ主成分のL、Mの元素を混合し、使用してもよい。

【0043】

Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Qも、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。例えば、B₂O₆、H₃BO₃、Al₂O₃、Al(NO₃)₃・9H₂O、AlN、GaCl₃、InCl₃等である。

【0044】

Lの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物を母体材料として、混合する。該母体材料中に、Euの酸化物を賦活剤として混入する。これらを所望量計り、均一になるまで混合する。特に、該母体材料のLの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物は、 $0.5 < \text{Lの窒化物} < 1.5$ 、 $0.25 < \text{Mの窒化物} < 1.75$ 、 $2.25 < \text{Mの酸化物} < 3.75$ 、のモル比で混合されていることが好ましい。このモル比でLの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物を混合することにより、輝度の高いオキシ窒化物蛍光体を提供することができる。これらの母体材料を、 $L_x M_y O_z N \left(\left(\frac{2}{3} \right) x + y - \left(\frac{2}{3} \right) z - \alpha \right) : R$ 又は $L_x M_y Q_t O_z N \left(\left(\frac{2}{3} \right) x + y + t - \left(\frac{2}{3} \right) z - \alpha \right) : R$ の組成比となるように、所定量を秤量して混合する。

【0045】

(オキシ窒化物蛍光体の製造方法)

次に、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体、CaSi₂O₂N₂:Euの製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。

【0046】

まず所定配合比となるように、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を混合する。

【0047】

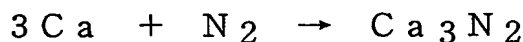
あらかじめCaの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準備する。これら原料は、精製したものを用いる方が良いが、市販のものを用いても良い。具体的には、原料のCaを粉碎する。原料のCaは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物、CaOなどの化合物を使用することもできる。また原料Caは、B、Gaなどを含有するものでもよい。原料のCaは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。粉碎により得られたCaは、平均粒径が約0.1 μmから15 μmであることが好ましいが、この範囲に限定されない。Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

【0048】

原料のCaを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、化1に示す。

【0049】

【化1】



Caを、窒素雰囲気中、600～900℃、約5時間、窒化して、Caの窒化物を得ることができる。Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0050】

Caの窒化物を粉碎する。Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。

【0051】

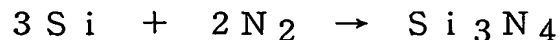
原料のSiを粉碎する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、Si₃N₄、Si(NH₂)₂、Mg₂Si、Ca₂Si、SiCなどである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。Siも、原料のCaと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1 μmから15 μmであることが好ましい。

【0052】

原料の Si を、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、化2に示す。

【0053】

【化2】



ケイ素 Si も、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化して、Si の窒化物を得る。本発明で使用する Si の窒化物は、高純度のものが好ましい。

【0054】

同様に、Si の窒化物を粉砕する。

【0055】

Si の酸化物である SiO₂ は、市販のものをを用いる（和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072）。

【0056】

以上のようにして精製又は製造を行った原料を所定のモル量を秤量する。該秤量した原料を、混合する。

【0057】

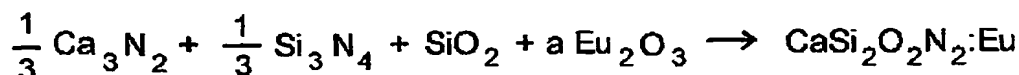
次に、Ca の窒化物、Si の窒化物、Si の酸化物、Eu の酸化物の混合物をアンモニア雰囲気中、約1500℃で、焼成する。当該混合物を坩堝に投入し、焼成を行う。

【0058】

混合及び焼成により、CaSi₂O₂N₂:Eu で表されるオキシ窒化物蛍光体を得ることができる。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。

【0059】

【化3】



【0060】

ただし、この組成は、配合比率より推定される代表組成であり、その比率の近傍では、実用に耐える十分な特性を有する。また、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

【0061】

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、特に限定されないが、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことが好ましく、1400から1700℃の焼成温度が、さらに好ましい。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素（BN）材質の坩堝、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩堝の他に、アルミナ（Al₂O₃）材質の坩堝を使用することもできる。

【0062】

また、還元雰囲気は、窒素雰囲気、窒素-水素雰囲気、アンモニア雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等である。

【0063】

以上の製造方法を使用することにより、目的とするオキシ窒化物蛍光体を得ることが可能である。

【0064】

なお、 $Ca_x Si_y B_z T O_z N_{((2/3)X+Y+T-(2/3)Z-\alpha)}$: Eu で表されるオキシ窒化物蛍光体は、以下のようにして製造することができる。

【0065】

あらかじめ、Euの酸化物に、Bの化合物H₃BO₃を乾式混合する。Euの化合物として、酸化ユーロピウムを使用するが、前述の他の構成元素と同様、金属ユーロピウム、窒化ユーロピウムなども使用可能である。このほか、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユーロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。Bの化合物を乾式混合するが、湿式混合することもできる。これらの混合物は、酸化されやすいものもあるため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0066】

Bの化合物 H_3BO_3 を例にとって、オキシ窒化物蛍光体の製造方法を説明するが、B以外の成分構成元素には、Li、Na、K等があり、これらの化合物、例えば、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $TiOSO_4 \cdot H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $HfCl_4$ 、 MnO_2 、 $ReCl_5$ 、 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 、 $AgNO_3$ 、 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 GeO_2 、 $Sn(CH_3COO)_2$ 等を使用することができる。

【0067】

EuとBの混合物を粉碎する。粉碎後のEuとBの混合物の平均粒径は、約0.1 μm から15 μm であることが好ましい。

【0068】

上記粉碎を行った後、前述の $CaSi_2O_2N_2:Eu$ の製造工程とほぼ同様に、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Bを含有するEuの酸化物、を混合する。該混合後、焼成を行い、目的のオキシ窒化物蛍光体を得ることができる。

【0069】

【実施例】

＜実施例1乃至5＞

表1は、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体の実施例1乃至5の特性を示す。

【0070】

また、図1は、実施例1乃至5のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図2は、実施例1乃至5のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図3は、実施例1乃至5のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図4は、実施例1乃至5のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図5は、実施例1のオキシ窒化物蛍光体を撮影したSEM（走査電子顕微鏡）写真である。ここで、色名と色度座標との関係は、JIS Z8110を

参酌する。

【0071】

【表1】

	Ex=400nm			Ex=460nm			粒径 (μm)
	色調 x	色調 y	ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	ピーク波長 (nm)	
実施例1	0.434	0.543	561	0.437	0.545	564	3.5
実施例2	0.433	0.543	561	0.434	0.546	564	4.0
実施例3	0.349	0.608	539	0.347	0.616	540	4.0
実施例4	0.352	0.604	539	0.351	0.614	540	3.5
実施例5	0.182	0.55	509	0.214	0.623	510	3.5

【0072】

実施例1は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ である。実施例2は、 $\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ である。実施例3は、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ である。実施例4は、 $\text{Sr}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ である。実施例5は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ である。

【0073】

まず、原料は、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ0.1~3.0 μm に粉碎した。粉碎後、実施例1は、下記の数量の原料を使用した。

Ca_3N_2 : 6.01g

Si_3N_4 : 5.99g

SiO_2 : 7.36g

Eu_2O_3 : 0.66g

上記数量を秤量した後、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例1乃至5において、Eu濃度は0.43mol%である。

【0074】

実施例1において、原料の混合比率（モル比）は、 Ca_3N_2 : Si_3N_4 : SiO_2 : Eu_2O_3 =1:0.51:3.02:0.046である。この混合比率になるように、 Ca_3N_2 （分子量148.3）を6.01g、 Si_3N_4

(分子量 140.3) を 5.99 g、 SiO_2 (分子量 60.09) を 7.36 g、 Eu_2O_3 (分子量 352.0) を 0.66 g になるように秤量し、混合を行った。

【0075】

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約 1500℃ で約 5 時間、焼成を行った。

【0076】

これにより、目的とするオキシ窒化物蛍光体を得た。得られたオキシ窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ である。

【0077】

実施例 1 のオキシ窒化物蛍光体の O と N との重量% を測定すると、全量中に O が 19.3 重量%、N が 14.5 重量% 含まれていた。O と N の重量比は、O : N = 1 : 0.75 である。

【0078】

実施例に係るオキシ窒化物蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。坩堝に、金属製の坩堝を使用することはあまり好ましいとはいえない。金属製の坩堝を使用した場合、坩堝が浸食され、発光特性の低下を引き起こすことが考えられるからである。従って、アルミナなどのセラミックス製の坩堝を使用することが好ましい。

【0079】

実施例 2 は、Ca の一部を Mg に置換したオキシ窒化物蛍光体である。実施例 2 は、窒化マグネシウム Mg_3N_2 (高純度化学製 98% MGI02PB) (分子量 101.0) を用い、原料の混合比率 (モル比) が、 $\text{Ca}_3\text{N}_2:\text{Mg}_3\text{N}_2:\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2:\text{Eu}_2\text{O}_3 = 1:0.12:0.57:3.37:0.052$ となるように、細かく砕いた粉末を、下記の数量、秤量した。

Ca_3N_2 : 5.44 g

Mg_3N_2 : 0.43 g

Si_3N_4 : 6.05 g

SiO_2 : 7.43 g

Eu_2O_3 : 0.67 g

実施例 1 と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

【0080】

実施例 3 は、実施例 1 の Ca を Sr に置換したオキシ窒化物蛍光体である。実施例 3 は、窒化ストロンチウム Sr_3N_4 (分子量 290.9) を用い、原料の混合比率 (モル比) が、 $\text{Sr}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.51 : 3.02 : 0.046$ となるように、細かく砕いた粉末を、下記の数値、秤量した。

Sr_3N_2 : 9.14 g

Si_3N_4 : 4.65 g

SiO_2 : 5.71 g

Eu_2O_3 : 0.51 g

実施例 1 と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。得られた実施例 3 のオキシ窒化物蛍光体の O と N との重量%を測定すると、全量中に O が 15.3 重量%、N が 11.2 重量%含まれていた。O と N の重量比は、 $\text{O} : \text{N} = 1 : 0.73$ である。

【0081】

実施例 4 は、実施例 2 の Ca を Sr に置換したオキシ窒化物蛍光体である。実施例 4 は、原料の混合比率 (モル比) が、 $\text{Sr}_3\text{N}_2 : \text{Mg}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052$ となるように、細かく砕いた粉末を、下記の数値、秤量した。

Sr_3N_2 : 8.46 g

Mg_3N_2 : 0.34 g

Si_3N_4 : 4.80 g

SiO_2 : 5.89 g

Eu_2O_3 : 0.53 g

実施例 1 と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

【0082】

実施例 5 は、実施例 1 の Ca を Ba に置換したオキシ窒化物蛍光体である。実

実施例 5 は、窒化バリウム Ba_3N_2 (分子量 316.6) を用い、原料の混合比率 (モル比) が、 $\text{Ba}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.76 : 0.22 : 0.033$ となるように、細かく砕いた粉末を、下記の数量、秤量した。

$\text{Ba}_3\text{N}_2 : 11.2 \text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 3.77 \text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 4.63 \text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.42 \text{ g}$

実施例 1 と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

【0083】

実施例 1 乃至 5 の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であった。

【0084】

実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルの測定を行った。測定の結果、 490 nm よりも短波長側で強く励起される。

【0085】

$E_x = 460 \text{ nm}$ で実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体を励起した。 $E_x = 460 \text{ nm}$ は、青色発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例 1 のオキシ窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.437$ 、色調 $y = 0.545$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 4 のオキシ窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.351$ 、色調 $y = 0.614$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体のいずれも、従来の蛍光体よりも、高い発光効率を示した。

【0086】

$E_x = 400 \text{ nm}$ で実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体を励起した。実施例 1 のオキシ窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.434$ 、色調 $y = 0.543$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 3 のオキシ窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.349$ 、色調 $y = 0.608$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体のいずれも、従来の蛍光体よりも、高い発光効率を示した。

【0087】

また、温度特性は、極めて良好であった。温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F. S. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。実施例1乃至5の温度特性は、100℃のとき、95~100%である。200℃のとき、65~90%であった。

【0088】

これら上記オキシ窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。

【0089】

<実施例6乃至15>

表2は、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体の実施例6乃至15の特性を示す。

【0090】

また、図6は、実施例6乃至10のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図7は、実施例6乃至10のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図8は、実施例11乃至15のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図9は、実施例11乃至15のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図10は、実施例11乃至15のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図11は、実施例11乃至15のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【0091】

【表 2】

Ex=400nm励起						
	Sr/Ca モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例6	0/10	561	0.434	0.543	100.0	100.0
実施例7	3/7	543	0.388	0.570	111.0	106.3
実施例8	5/5	546	0.375	0.579	135.9	128.6
実施例9	7/3	544	0.372	0.593	148.0	131.8
実施例10	10/0	539	0.349	0.608	145.8	127.3

Ex=460nm励起						
	Sr/Ca モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例6	0/10	564	0.437	0.545	100.0	100.0
実施例7	3/7	549	0.391	0.578	109.4	103.1
実施例8	5/5	545	0.378	0.588	125.4	116.9
実施例9	7/3	545	0.371	0.600	162.8	142.7
実施例10	10/0	540	0.347	0.616	138.8	119.2

Ex=400nm励起						
	Sr/Ca モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例11	6/4	542	0.366	0.593	124.4	128.1
実施例12	7/3	541	0.366	0.595	133.3	135.8
実施例13	8/2	542	0.363	0.599	142.0	143.4
実施例14	9/1	540	0.353	0.605	122.7	123.2
実施例15	10/0	540	0.342	0.611	100.0	100.0

Ex=460nm励起						
	Sr/Ca モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例11	6/4	542	0.365	0.603	134.5	137.8
実施例12	7/3	542	0.364	0.605	148.5	151.1
実施例13	8/2	542	0.360	0.609	156.8	158.4
実施例14	9/1	541	0.351	0.615	125.9	126.8
実施例15	10/0	539	0.339	0.622	100.0	100.0

【0092】

実施例6乃至10は、 $\text{Sr}_X\text{Ca}_{(1-X)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 \leq X \leq 1$) で表され、SrとCaとのモル比を変えて製造を行っている。

【0093】

実施例6乃至10は、実施例1とほぼ同様の条件でオキシ窒化物蛍光体の製造

を行った。原料は、 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例 6 乃至 15 において、Eu 濃度は 0.43 mol % である。

【0094】

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約 1450℃で約 5 時間、焼成を行った。

【0095】

これにより、目的とするオキシ窒化物蛍光体が製造された。

【0096】

実施例 6 乃至 10 は、発光輝度、量子効率、実施例 6 を基準として、相対値で表している。

【0097】

この結果から、400 nm 近傍の光源で実施例 6 乃至 10 を励起させたとき、Sr と Ca とを混合させたときの方が、Ca のみのときよりも、高い発光輝度、量子効率を示した。一方、460 nm 近傍の光源で実施例 6 乃至 10 を励起させたとき、 $\text{Sr}:\text{Ca}=7:3$ のときが、最も発光効率が高かった。また、Ca の一部を置換して、Sr を増やしていくに従って、発光効率の向上を図ることができる。また、Sr と Ca のモル比を変えることにより、色調を変化させることが可能である。

【0098】

実施例 11 乃至 15 は、 $\text{Sr}_X\text{Ca}_{(1-X)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 \leq X \leq 1$) で表され、Sr と Ca とのモル比を変えて製造を行っている。

【0099】

実施例 11 乃至 15 は、実施例 1 とほぼ同様の条件でオキシ窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、

均一になるまで混合した。実施例 6 乃至 15 において、Eu 濃度は 0.43 mol % である。

【0100】

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約 1550℃で約 5 時間、焼成を行った。

【0101】

これにより、目的とするオキシ窒化物蛍光体が製造された。

【0102】

実施例 11 乃至 15 は、発光輝度、量子効率、実施例 15 を基準として、相対値で表している。

【0103】

この結果から、400 nm 近傍の光源で実施例 11 乃至 15 を励起させたとき、Sr と Ca とを混合させたときの方が、Sr のみのときよりも、高い発光輝度、量子効率を示した。また、Sr : Ca のモル比が、Sr : Ca = 6 : 4 乃至 9 : 1 のとき発光効率の向上を図ることができる。特に、Sr : Ca = 7 : 3 乃至 8 : 2 の時が、発光輝度、量子効率ともに高い値を示している。さらに、Sr と Ca のモル比を変えることにより、色調を変化させることが可能である。

【0104】

<実施例 16 乃至 20>

表 3 は、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体の実施例 10、16 乃至 20 の特性を示す。

【0105】

また、図 12 は、実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 13 は、実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 14 は、実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図 15 は、実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【0106】

【表 3】

Ex=400nm励起						
	Sr/Ba モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例10	10/0	539	0.349	0.608	100.0	100.0
実施例16	8/2	549	0.388	0.581	84.3	86.6
実施例17	6/4	556	0.404	0.556	77.5	83.2
実施例18	4/6	553	0.411	0.552	36.1	40.9
実施例19	2/8	524	0.269	0.595	19.9	22.5
実施例20	0/10	496	0.142	0.464	25.9	45.8

Ex=460nm励起						
	Sr/Ba モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例10	10/0	540	0.347	0.616	100.0	100.0
実施例16	8/2	548	0.386	0.590	95.8	97.8
実施例17	6/4	558	0.408	0.571	87.6	92.7
実施例18	4/6	558	0.417	0.559	47.4	53.5
実施例19	2/8	527	0.293	0.621	13.6	15.2
実施例20	0/10	497	0.120	0.532	37.8	64.2

【0107】

実施例10、16乃至20は、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) で表され、SrとBaとのモル比を変えて製造を行っている。

【0108】

実施例10、16乃至20は、実施例1とほぼ同様の条件でオキシ窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例10、16乃至20において、Eu濃度は0.43mol%である。

【0109】

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1450℃で約5時間、焼成を行った。

【0110】

これにより、目的とするオキシ窒化物蛍光体が製造された。

【0111】

実施例10、16乃至20は、発光輝度、量子効率、実施例10を基準として、相対値で表している。

【0112】

この結果から、400nm、460nm近傍の光源で実施例10、16乃至20を励起させたとき、 $Sr:Ba=2:8$ で混合させたときより、 $Sr:Ba=6:4$ 乃至 $8:2$ で混合させたときの方が、高い発光輝度、量子効率を示した。また、Baの一部を置換して、Srを増やしていくに従って、発光効率の向上を図ることができる。また、SrとCaのモル比を変えることにより、色調を変化させることが可能である。さらに、実施例20の $BaSi_2N_2O_2:Eu$ は、496nm近傍に発光ピーク波長を有し、高い発光効率を示す。実施例20に係るオキシ窒化物蛍光体を使用することで、白色系発光装置の演色性の向上を図ることができる。

【0113】

<実施例21乃至24>

表4は、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体の実施例21乃至24の特性を示す。

【0114】

また、図16は、実施例21乃至24のオキシ窒化物蛍光体を $E_x=400\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図17は、実施例21乃至24のオキシ窒化物蛍光体を $E_x=460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図18は、実施例21乃至24のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図19は、実施例21乃至24のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【0115】

【表 4】

Ex=400nm励起						
	Ca/Ba モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例21	8/2	570	0.456	0.502	100.0	100.0
実施例22	6/4	593	0.508	0.462	54.5	63.2
実施例23	4/6	542	0.353	0.425	42.6	52.1
実施例24	2/8	493	0.254	0.389	56.4	69.2

Ex=460nm励起						
	Ca/Ba モル比	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
実施例21	8/2	582	0.480	0.504	100.0	100.0
実施例22	6/4	586	0.511	0.476	70.7	79.5
実施例23	4/6	590	0.502	0.471	24.1	29.9
実施例24	2/8	492	0.343	0.474	7.8	12.8

【0116】

実施例21乃至24は、 $\text{Ca}_X\text{Ba}_{(1-X)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 \leq X \leq 1$) で表され、CaとBaとのモル比を変えて製造を行っている。

【0117】

実施例21乃至24は、実施例1とほぼ同様の条件でオキシ窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、 Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、 Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例21乃至24において、Eu濃度は0.43mol%である。

【0118】

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1450℃で約5時間、焼成を行った。

【0119】

これにより、目的とするオキシ窒化物蛍光体が製造された。

【0120】

実施例21乃至24は、発光輝度、量子効率は、実施例21を基準として、相対値で表している。

【0121】

この結果から、400nm近傍の光源で実施例21乃至24を励起させたとき、 $\text{Ca}:\text{Ba}=4:6$ で混合させたときより、 $\text{Ca}:\text{Ba}=8:2$ で混合させたときの方が、高い発光輝度、量子効率を示した。一方、460nm近傍の光源で実施例21乃至24を励起させたとき、 $\text{Ca}:\text{Ba}=2:8$ で混合させたときより、 $\text{Ca}:\text{Ba}=8:2$ で混合させたときの方が、高い発光輝度、量子効率を示した。また、 Ca と Ba のモル比を変えることにより、色調を変化させることが可能である。

【0122】

<実施例25乃至27>

実施例25乃至27のオキシナイトライド蛍光体について構造解析を行った。実施例25の組成は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例26の組成は、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例27の組成は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。図20は、斜方晶系を示す概略図である。図21は、実施例25のオキシナイトライド蛍光体のX線回折パターンを示す図である。図22は、実施例26のオキシナイトライド蛍光体のX線回折パターンを示す図である。図23は、実施例27のオキシナイトライド蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

【0123】

この結果から、シリコンナイトライド系蛍光体の結晶の単位格子は、斜方晶系に帰属される。斜方晶系は、 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であり、互いに垂直な2回対称軸三つ、あるいは2回対称軸と交わる二つの対称面を有する。

【0124】

【発明の効果】

以上のことから、本発明は、近紫外から可視光の短波長側領域の光により励起され、緑色から黄色系領域に発光色を示す。該発光は、従来の蛍光体よりも極めて高い発光効率を示す。また、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体は、粉体若しくは粒体であるため、製造及び加工しやすい。また、オキシ窒化物蛍光体の組成比を変えることにより、発光特性の向上を図ることができる。更に、温度特性に優れ、極めて安定している。従って、本発明に係るオキシ窒化物蛍光体は、上記の

ような極めて重要な技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 2】 実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 3】 実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 4】 実施例 1 乃至 5 のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 5】 実施例 1 のオキシ窒化物蛍光体を撮影した SEM 写真である。

【図 6】 実施例 6 乃至 10 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 7】 実施例 6 乃至 10 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 8】 実施例 11 乃至 15 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 9】 実施例 11 乃至 15 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 10】 実施例 11 乃至 15 のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 11】 実施例 11 乃至 15 のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 12】 実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 13】 実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 14】 実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 15】 実施例 10、16 乃至 20 のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 16】 実施例 21 乃至 24 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 17】 実施例 21 乃至 24 のオキシ窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 18】 実施例 21 乃至 24 のオキシ窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 19】 実施例 21 乃至 24 のオキシ窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 20】 斜方晶系を示す概略図である。

【図 21】 実施例 25 のオキシナイトライド蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。

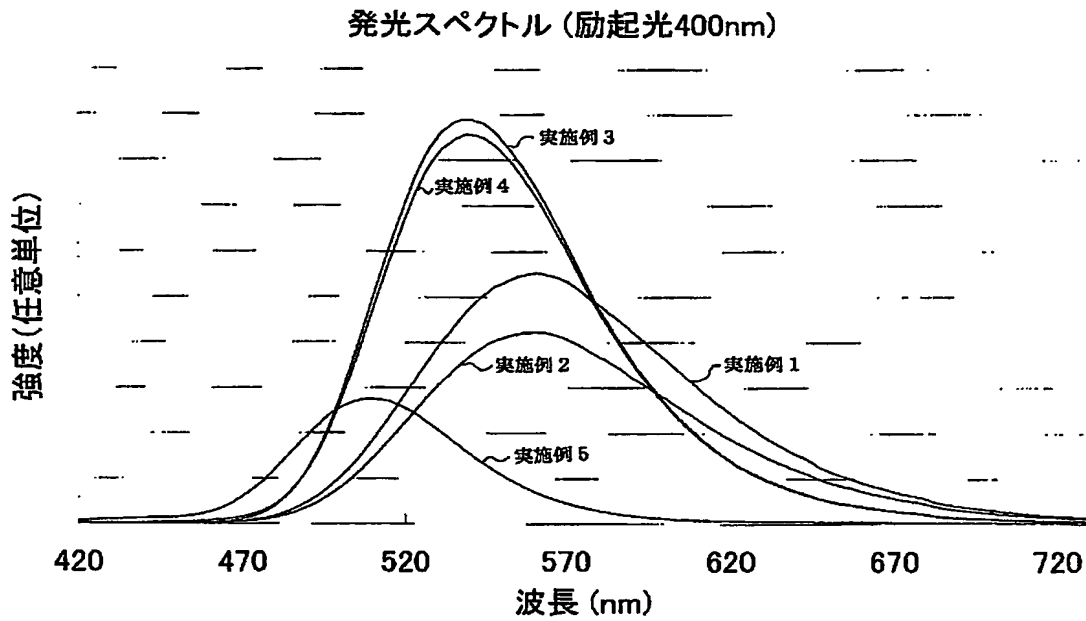
【図 22】 実施例 26 のオキシナイトライド蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。

【図 23】 実施例 27 のオキシナイトライド蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。

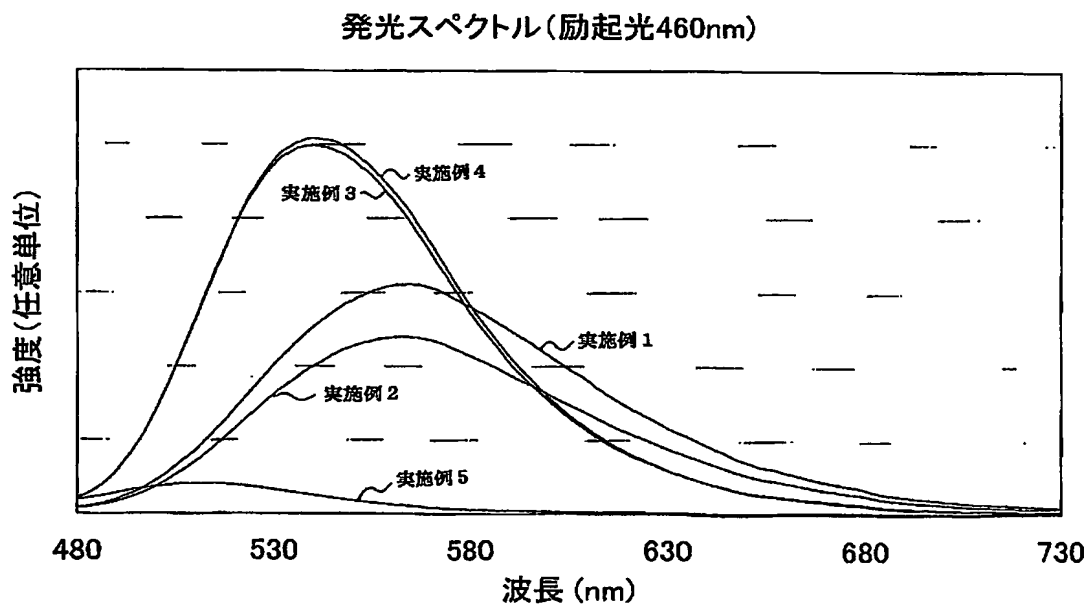
【書類名】

図面

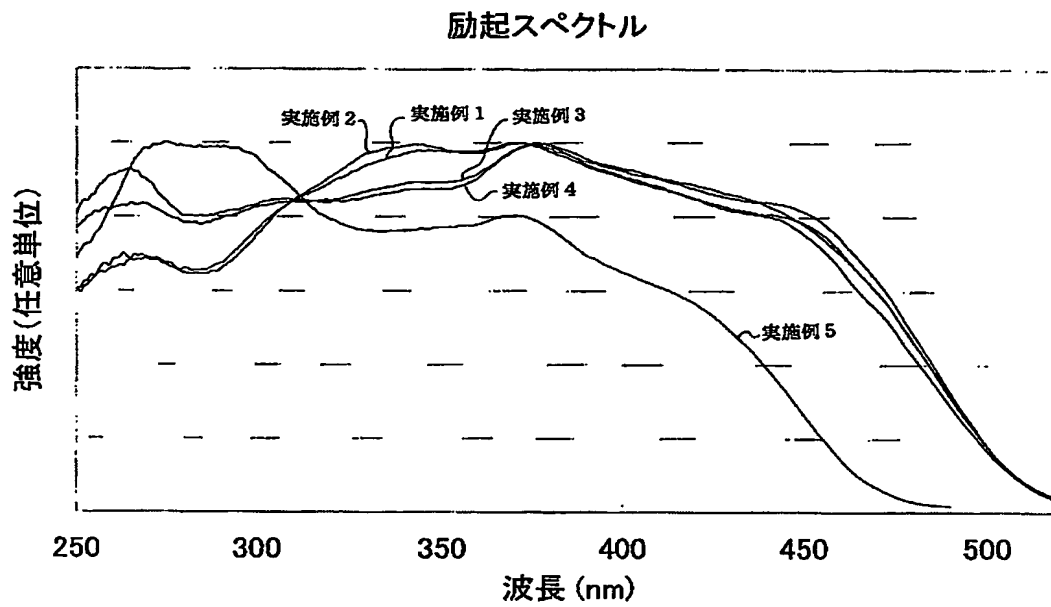
【図1】



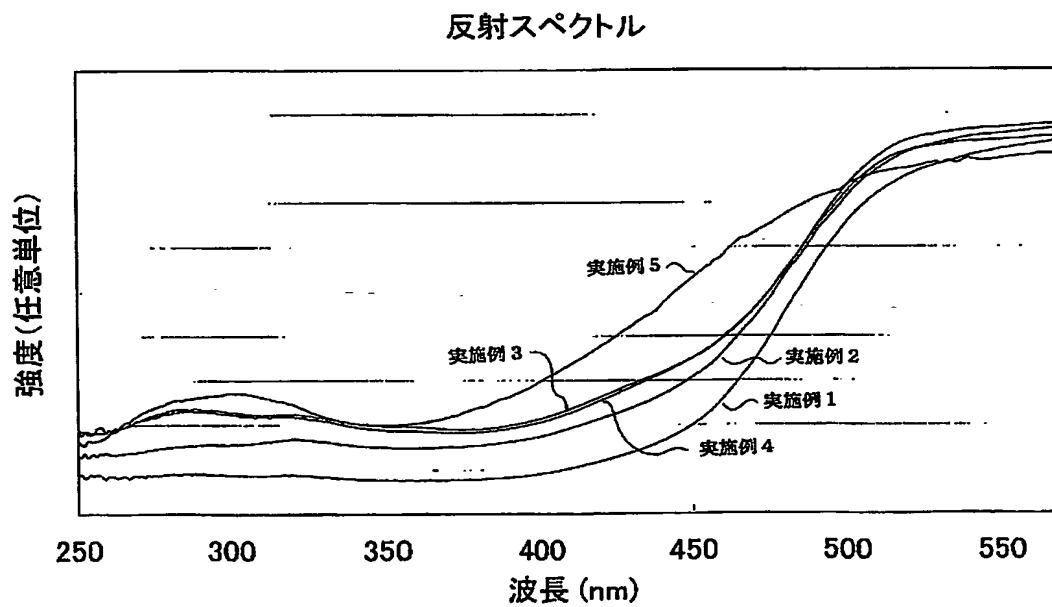
【図2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

(a)

× 1000

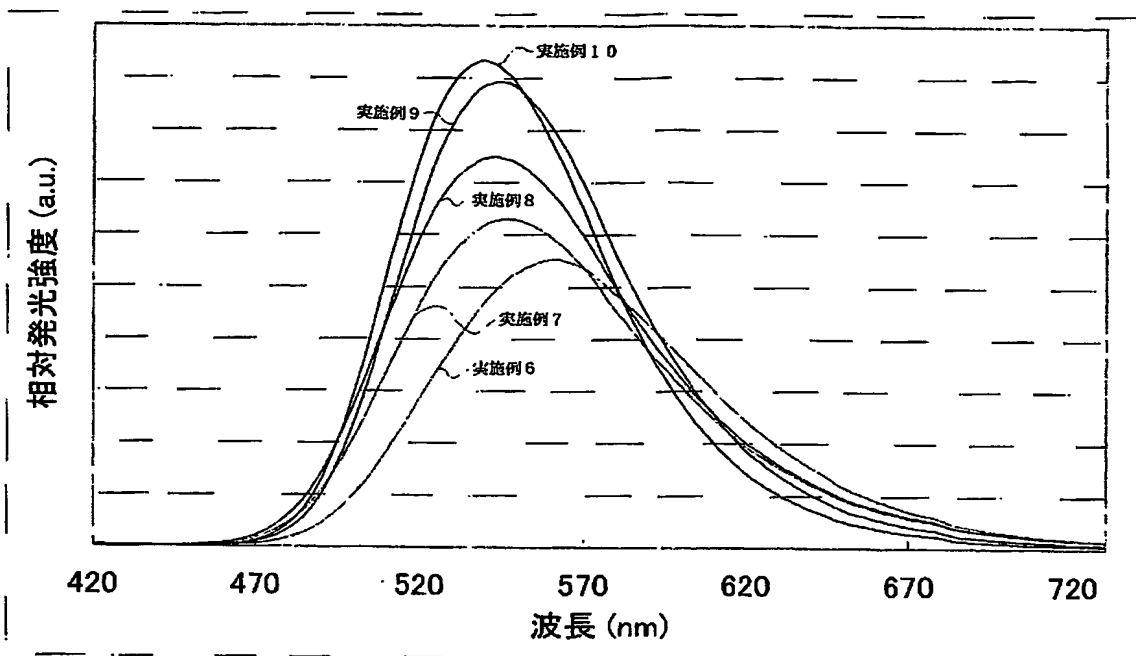


(b)

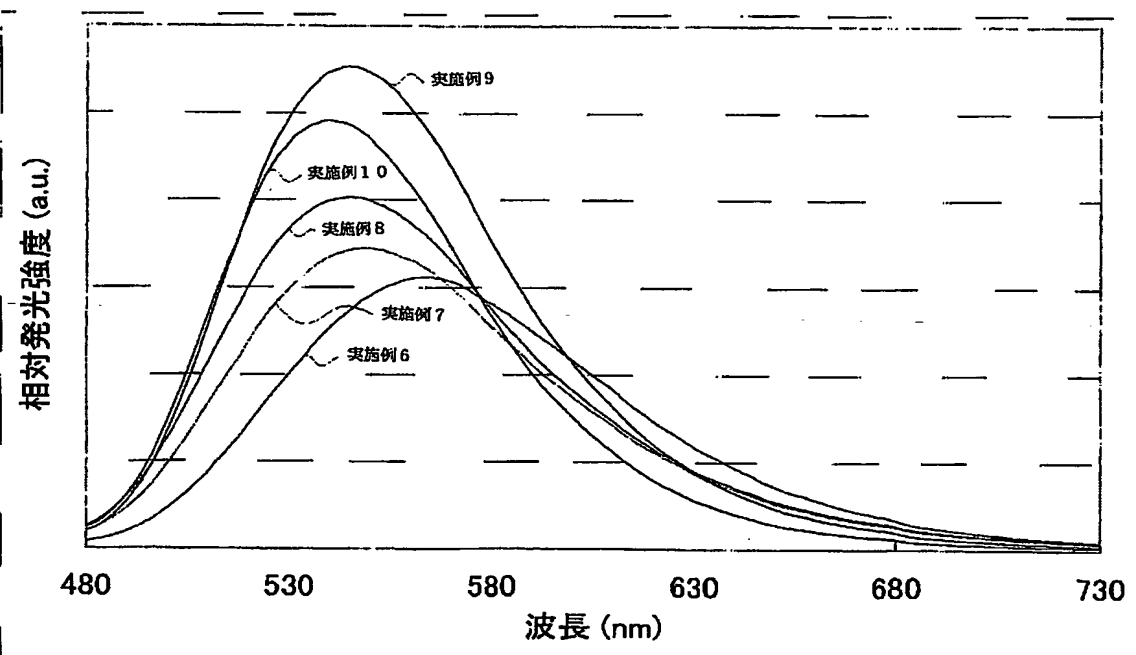
× 10000



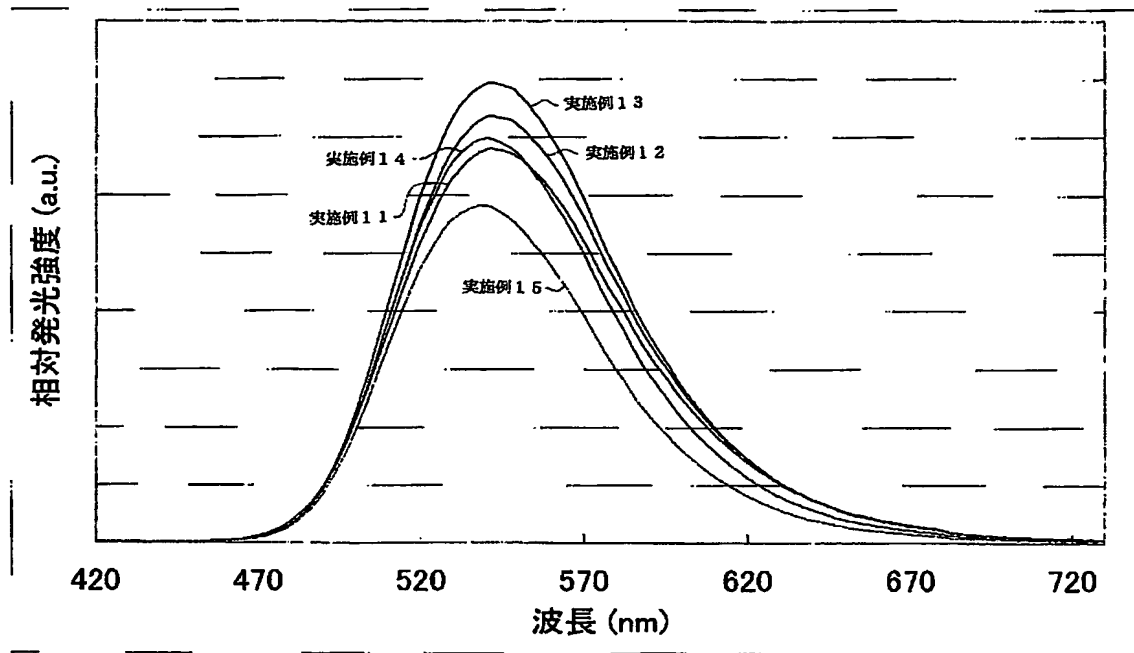
【図6】



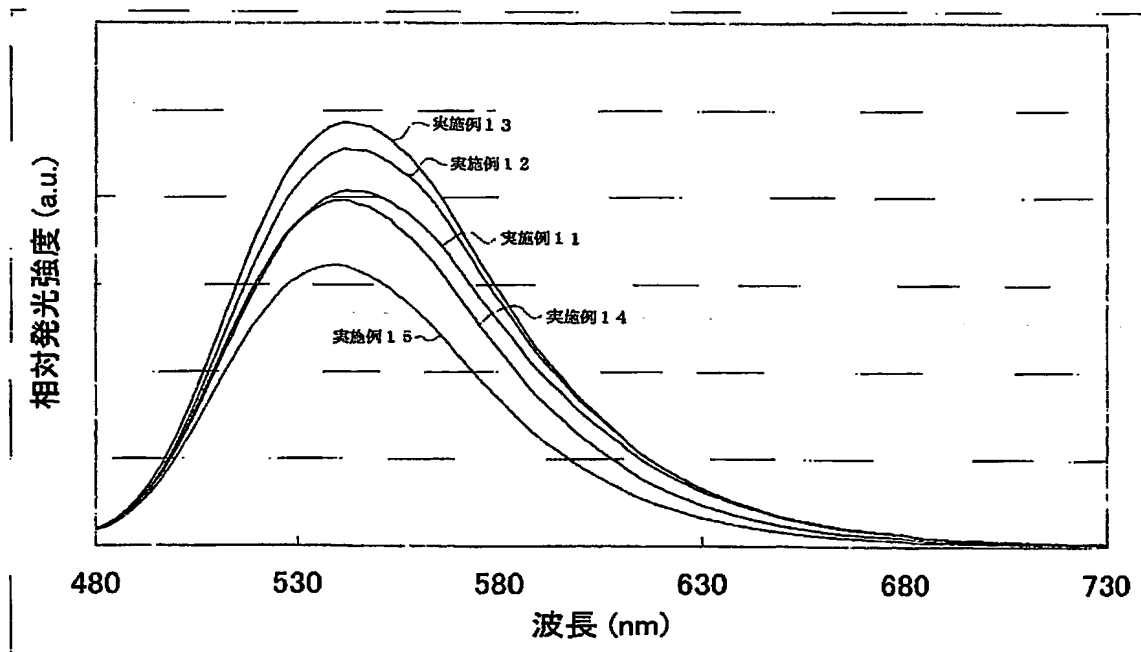
【図7】



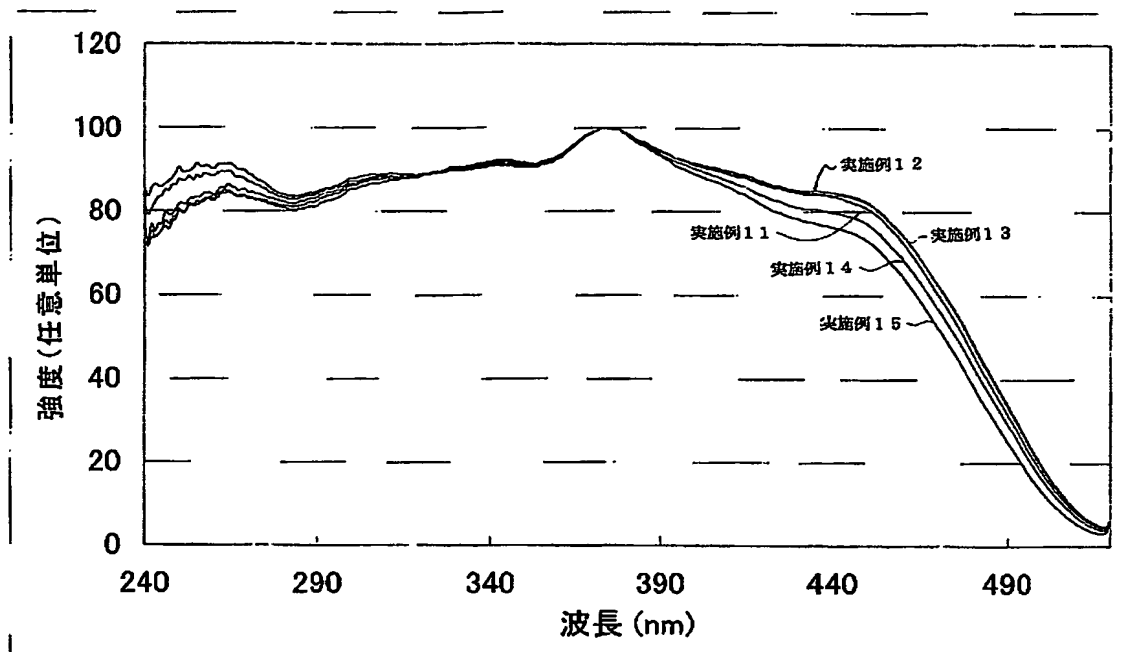
【図 8】



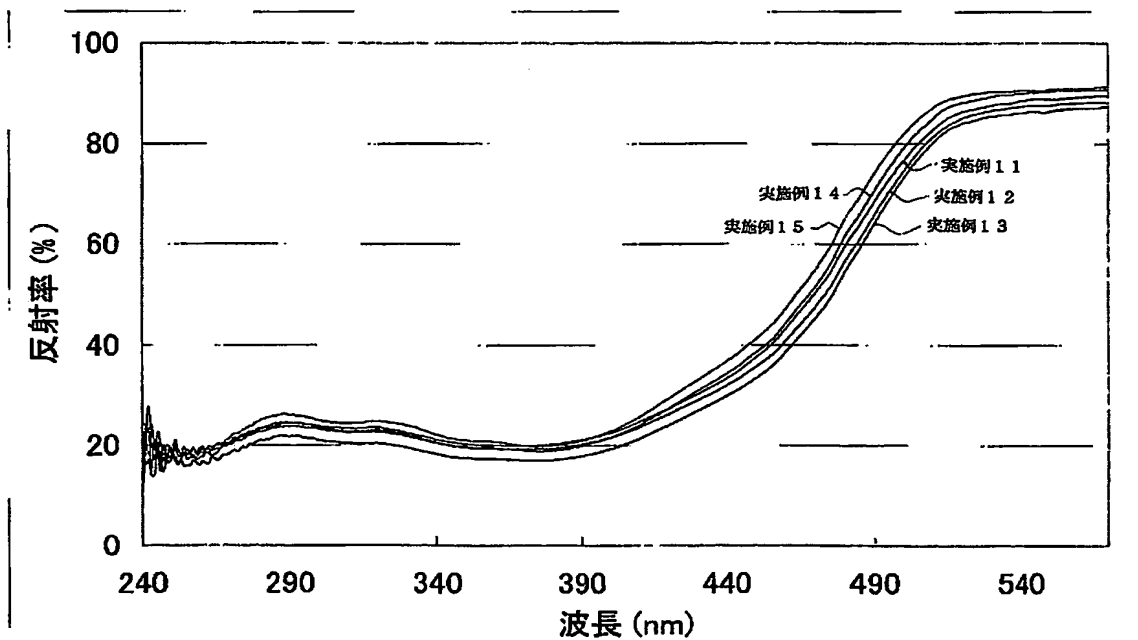
【図 9】



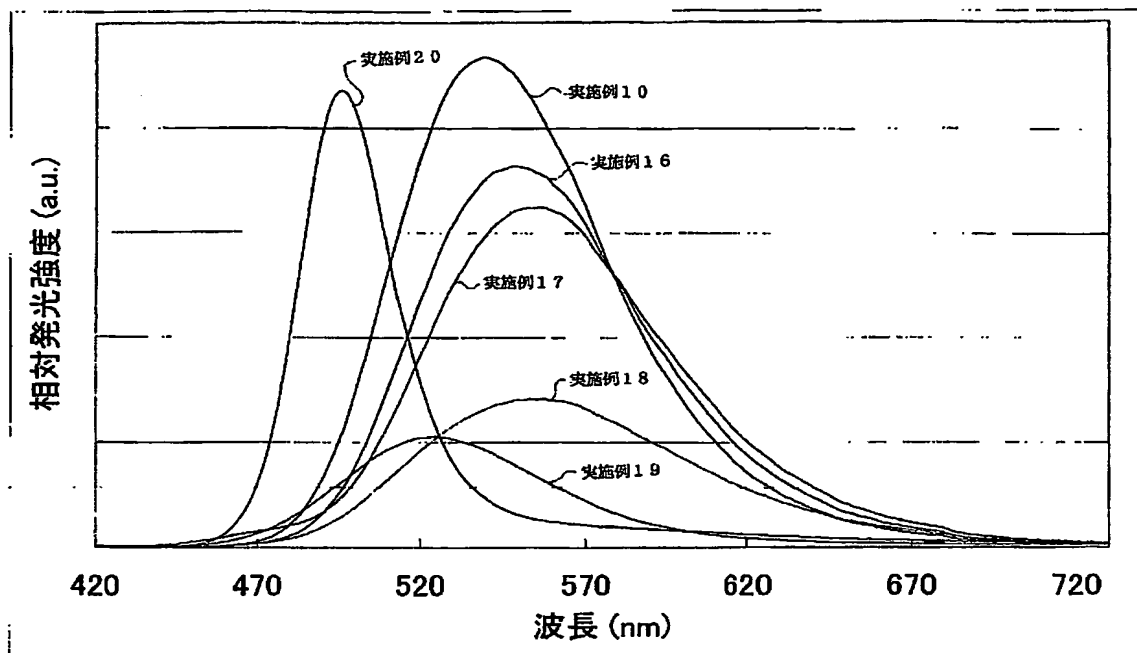
【図 10】



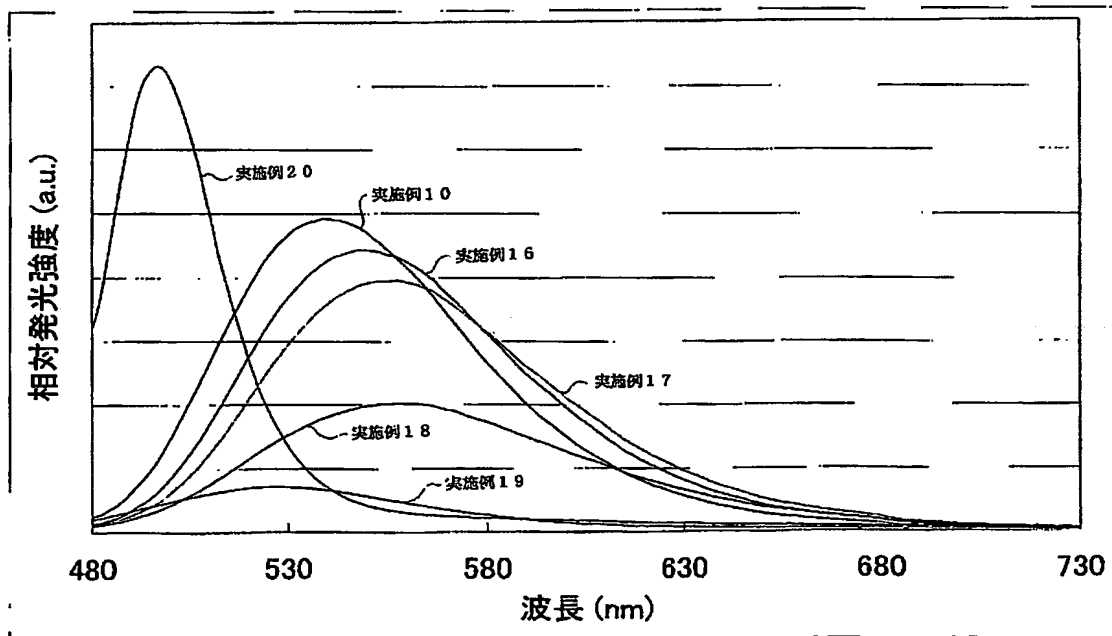
【図 11】



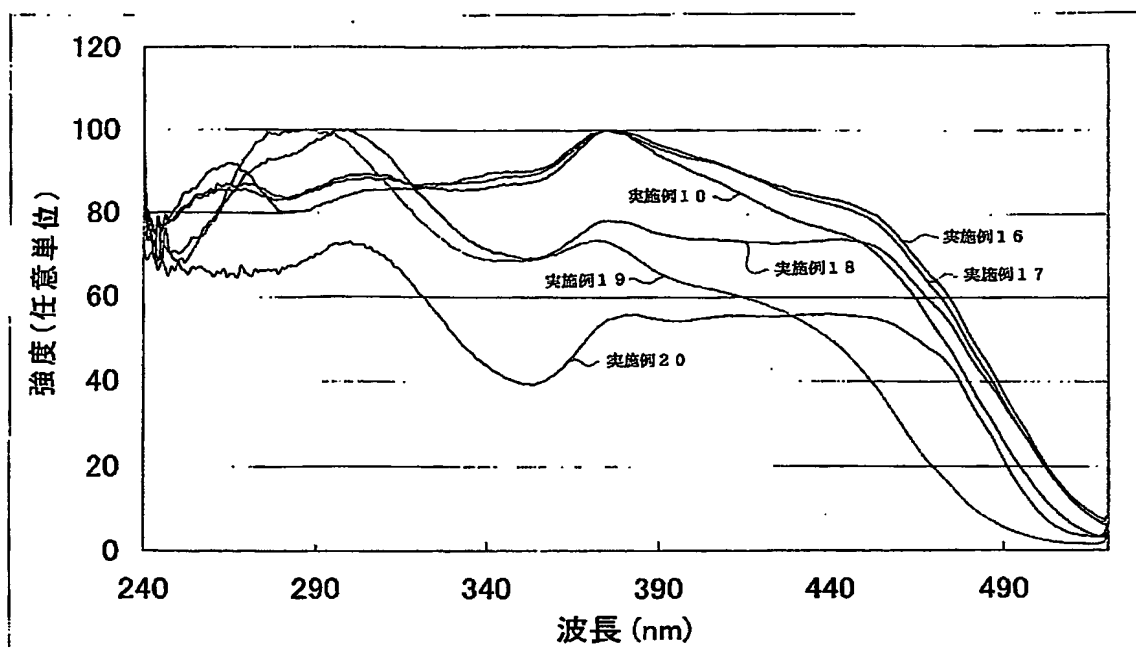
【図12】



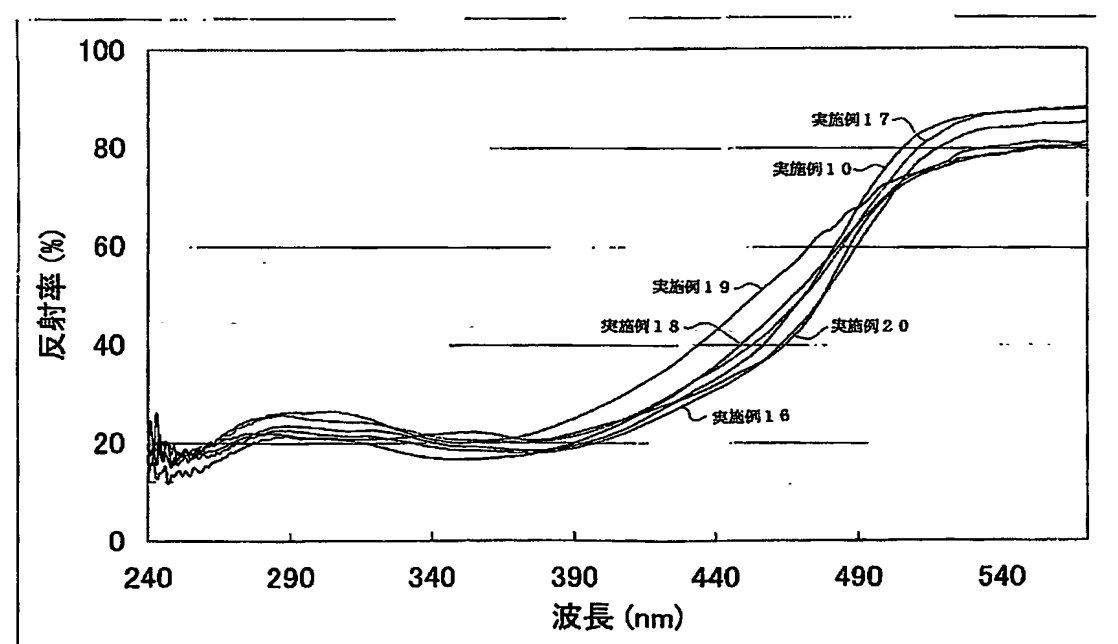
【図13】



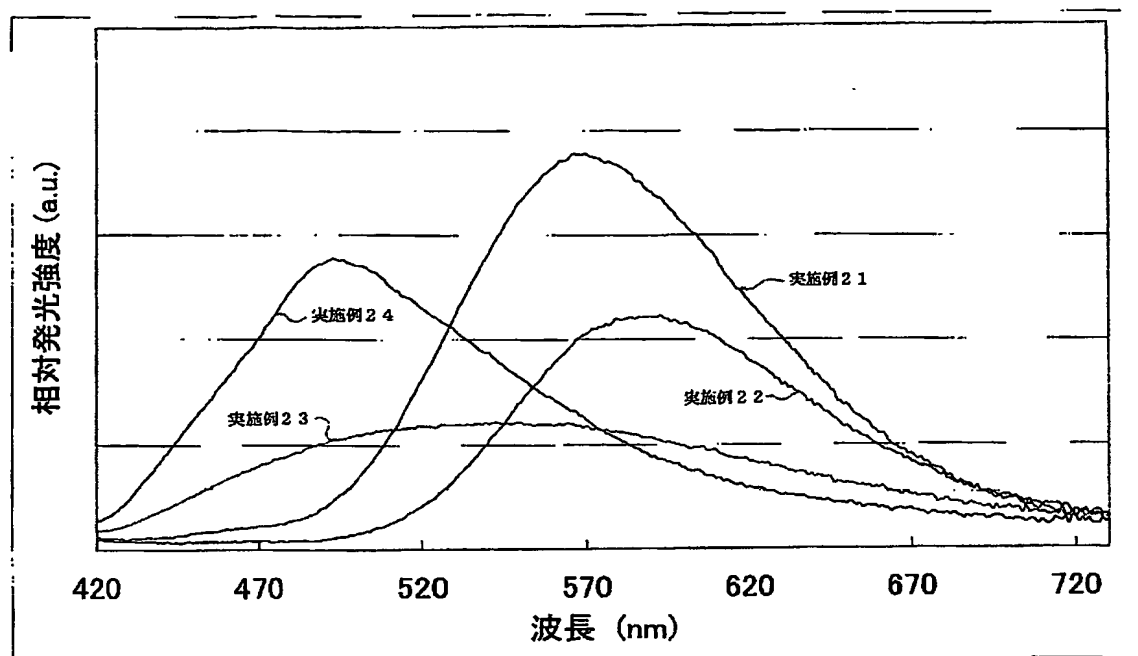
【図14】



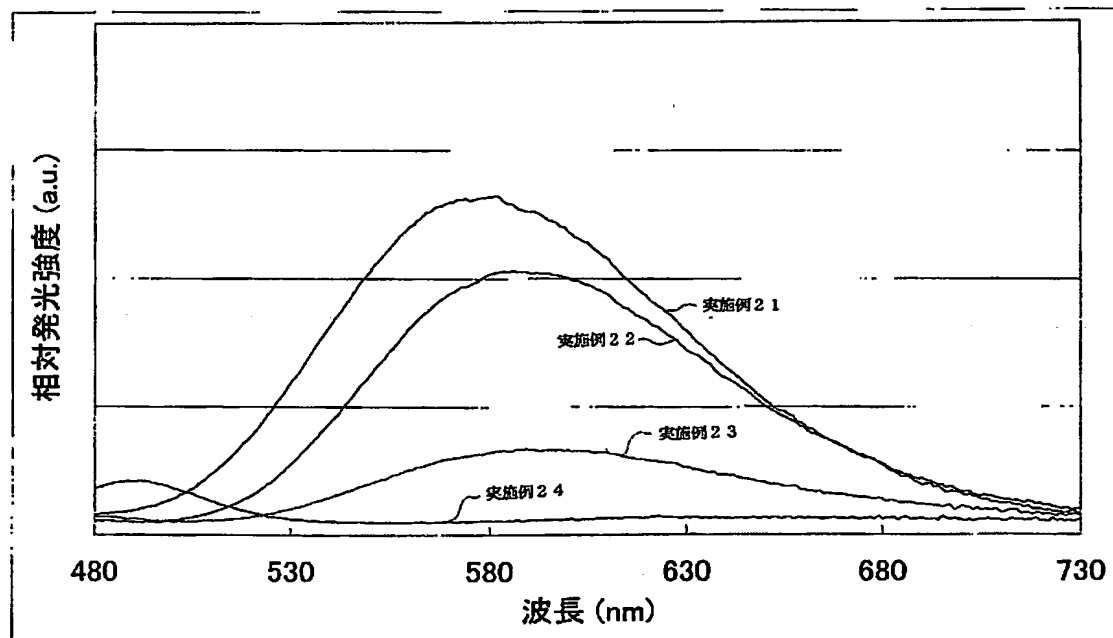
【図15】



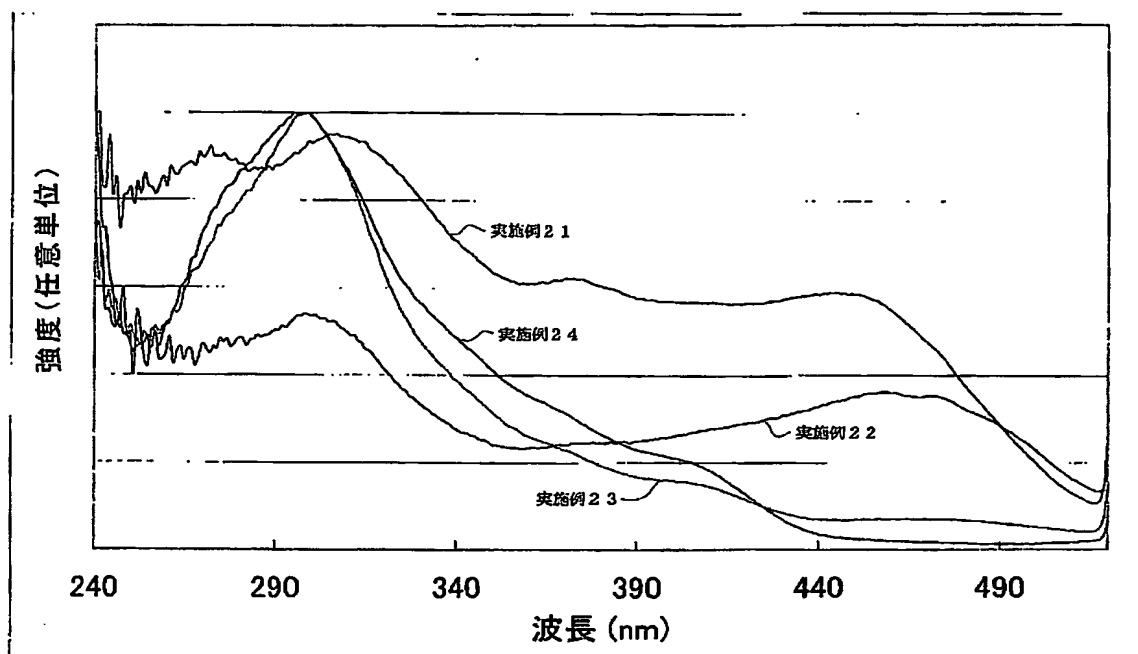
【図16】



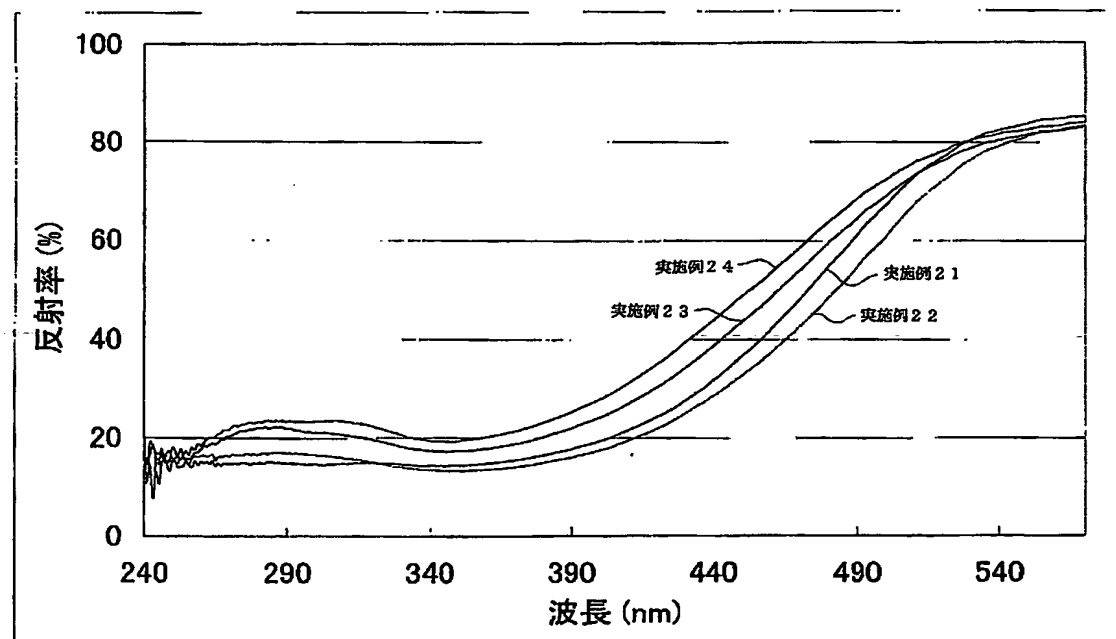
【図17】



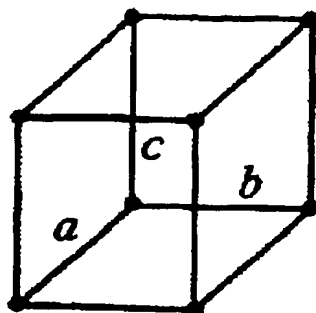
【図 18】



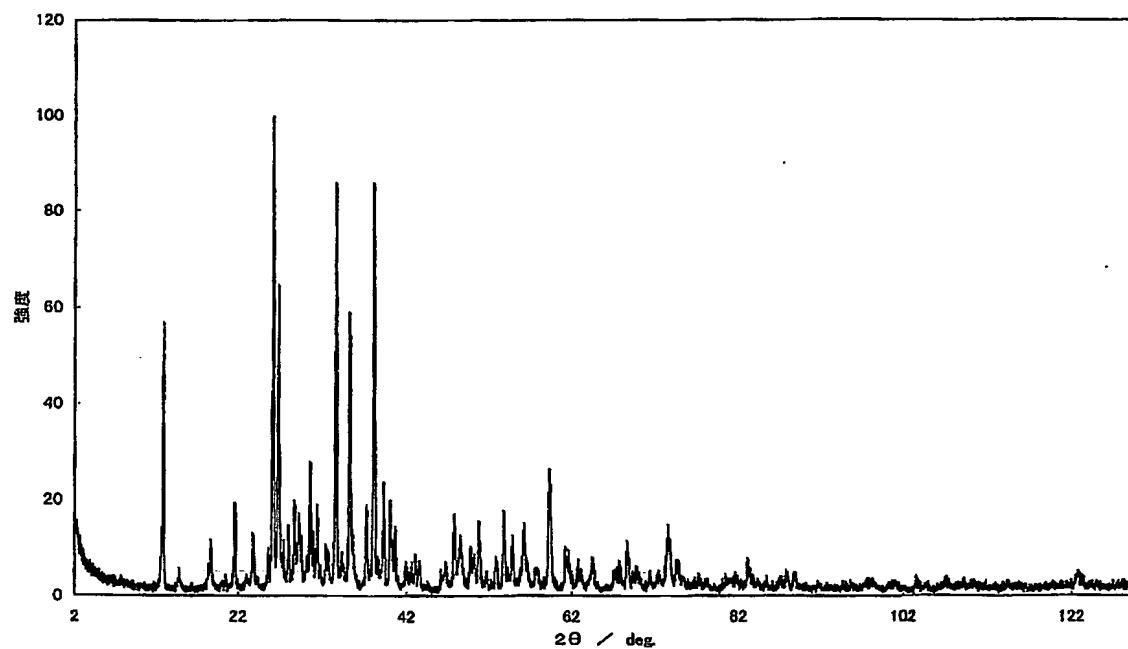
【図 19】



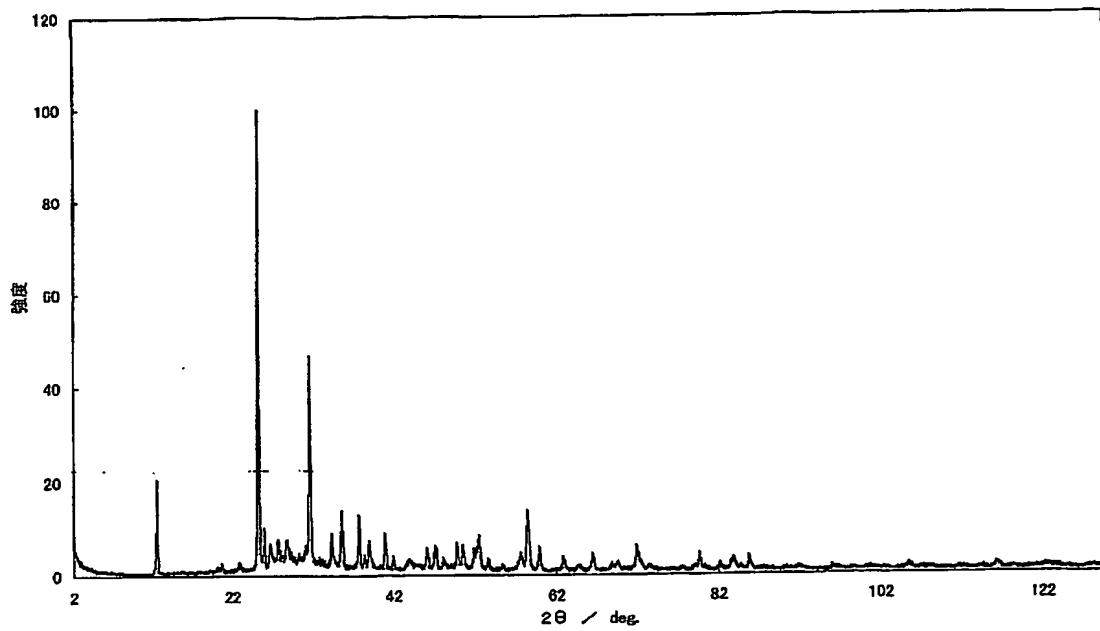
【図 20】



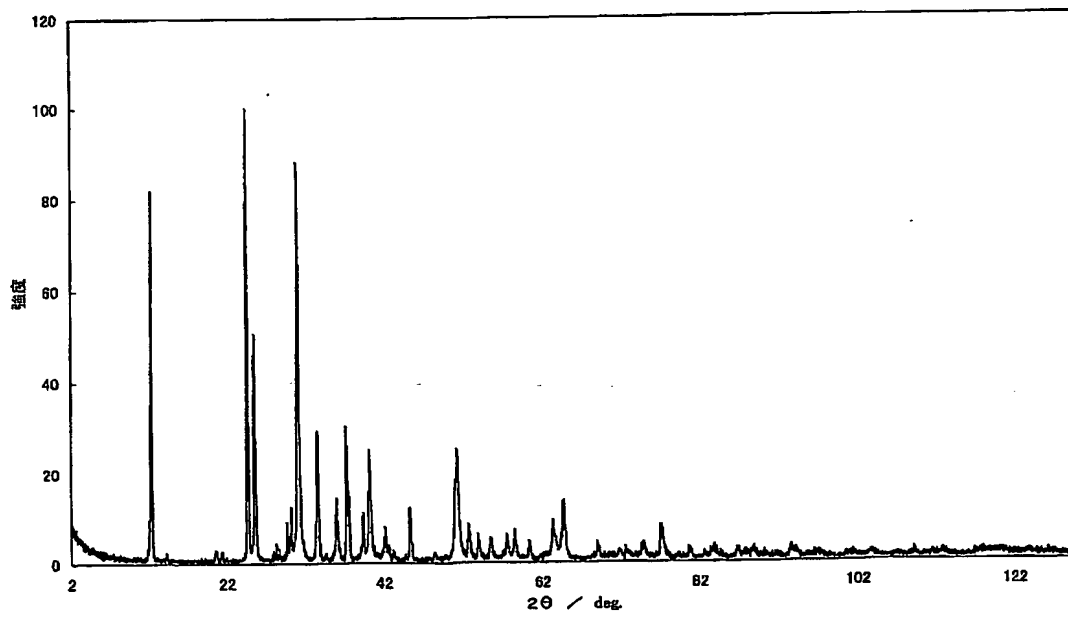
【図 21】



【図 22】



【図 23】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 近紫外から可視光の短波長側領域の光により励起され、緑色から黄色系領域に発光色を示す、発光輝度の高いオキシ窒化物蛍光体を提供する。

【解決手段】 360 nm～470 nm近傍の励起光源からの光により、黄緑色に発光色を示す、 $L_XM_YO_ZN^{((2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z - \alpha)} : R$ (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。 $0 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ 、 $0 \leq \alpha < 1$) の一般式で表されるオキシ窒化物蛍光体を提供する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 8 6 1 0
受付番号	5 0 3 0 0 1 8 5 3 2 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 0 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 2月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-028610

出願人履歴情報

識別番号

[000226057]

1. 変更年月日

1990年 8月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

徳島県阿南市上中町岡491番地100

氏 名

日亜化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.